

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 05277154
PUBLICATION DATE : 26-10-93

APPLICATION DATE : 31-03-92
APPLICATION NUMBER : 04106132

APPLICANT : IDEMITSU KOSAN CO LTD;

INVENTOR : MAEZAWA HIROSHI;

INT.CL. : A61J 1/10 A61L 31/00

TITLE : TRANSFUSION BAG FOR MEDICAL TREATMENT

ABSTRACT : PURPOSE: To provide the transfusion bag for medical treatment consisting of a resin which has high thermal stability in spite of non-addition of a stabilizer thereto and has excellent heat sealability, flow property and liquid resistance.

CONSTITUTION: The transfusion bag for medical treatment is formed of a film provided with at least a cyclic olefin copolymer layer having an α -olefin unit and a cyclic olefin unit and having $\leq 70^{\circ}\text{C}$ glass transition temp. (Tg) on the innermost layer.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-277154

(43) 公開日 平成5年(1993)10月26日

(51) Int.Cl.⁵
 A 61 J 1/10
 A 61 L 31/00

識別記号 庁内整理番号
 C 7180-4C

F I
 A 61 J 1/00 331 A

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全12頁)

(21) 出願番号 特願平4-106132

(22) 出願日 平成4年(1992)3月31日

(71) 出願人 000183646
 出光興産株式会社
 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
 (72) 発明者 松本 淳一
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株
 式会社内
 (72) 発明者 前澤 浩士
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株
 式会社内
 (74) 代理人 弁理士 渡辺 喜平

(54) 【発明の名称】 医療用輸液バッグ

(57) 【要約】

【目的】 安定剤を添加しなくても熱安定性が高く、かつヒートシール性、流動性、耐液性に優れた樹脂からなる医療用輸液バッグを提供する。

【構成】 少なくとも最内層にα-オレフィン単位と環状オレフィン単位とを有しガラス転移温度(Tg)が70°C以下である環状オレフィン系共重合体層を設けたフィルムで医療用輸液バッグを形成する。

(2)

特開平5-277154

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 α -オレフィンに由来する繰り返し単位と環状オレフィンに由来する繰り返し単位とを有しガラス転移温度 (T_g) が70°C以下である環状オレフィン系共重合体で少なくとも内層を形成してなることを特徴とする医療用輸液バッグ。

【発明の詳細な説明】

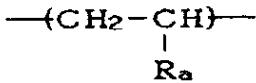
【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、医療用輸液を充填して密封するために用いる輸液バッグに関し、さらに詳述すると、熱安定性、耐液性、ヒートシール性に優れた樹脂を用いた医療用輸液バッグに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、医療用輸液バッグとしては、比較的柔軟な軟質塩化ビニル樹脂やエチレン・酢酸ビニル共重合体樹脂からなるものが多用されている。これら輸液バッグは、点滴時に通気針が不要なクローズドシステムであるため、外気による汚染がないという利点を有するが、軟質塩化ビニル樹脂の輸液バッグは可塑剤や安定剤等の添加剤を含むため、その溶出を防止する必要があり、エチレン・酢酸ビニル共重合体樹脂の輸液バッグは耐熱性に劣るため、架橋する必要があるという問題を有していた。

【0003】 これに対し、直鎖状低密度ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂を単層で用いたり、積層して用いたりすることにより、上記問題点を解決しようとする試みもなされている（特開昭61-135664号公報）。しかし、これらのポリオレフィン系樹脂、特にポリプロピレンは、医療分野で有効に使用するために酸化防止剤、耐熱安定剤等の添加剤を添加す*



（式[X]中、 R^a は水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示す。）で表わされる繰り返し単位を与えるものが挙げられる。

【0008】 上記一般式[X]で示される繰り返し単位において、 R^a は水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示している。ここで、炭素数1～20の炭化水素基として、具体的には、例えばメチル基、エチル基、イソブロピル基、n-ブロピル基、イソブチル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-オクタ

2

*ることなく使用した場合、熱劣化が起こり、流動性が低下するという問題があった。また、これらポリオレフィン系樹脂はヒートシール強度、ヒートシール温度等のヒートシール性の点でも十分に満足できるものではなかった。

【0004】 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、安定剤を添加しなくても熱安定性が高く、かつヒートシール性、溶融流動性、耐液性、弾力性に優れた樹脂からなる医療用輸液バッグを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意検討を行なった結果、特定のガラス転移温度 (T_g) を有する特定構造の環状オレフィン系共重合体を用いて医療用輸液バッグを形成した場合、上記要求を満足できることを知見し、本発明をなすに至った。

【0006】 すなわち、本発明は、 α -オレフィンに由来する繰り返し単位と環状オレフィンに由来する繰り返し単位とを有しガラス転移温度 (T_g) が70°C以下である環状オレフィン系共重合体で少なくとも内層を形成してなることを特徴とする医療用輸液バッグを提供する。

【0007】 以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明の医療用輸液バッグは、少なくとも内層を α -オレフィン単位と環状オレフィン単位とを有する環状オレフィン系共重合体で形成したものである。ここで、上記 α -オレフィンとしては、必ずしも限定されないが、例えば下記一般式[X]

【化1】

… [X]

デシル基等を挙げることができる。また、一般式[X]で示される繰り返し単位を与える α -オレフィンの具体例としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ベンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-エイコセン等を挙げることができる。

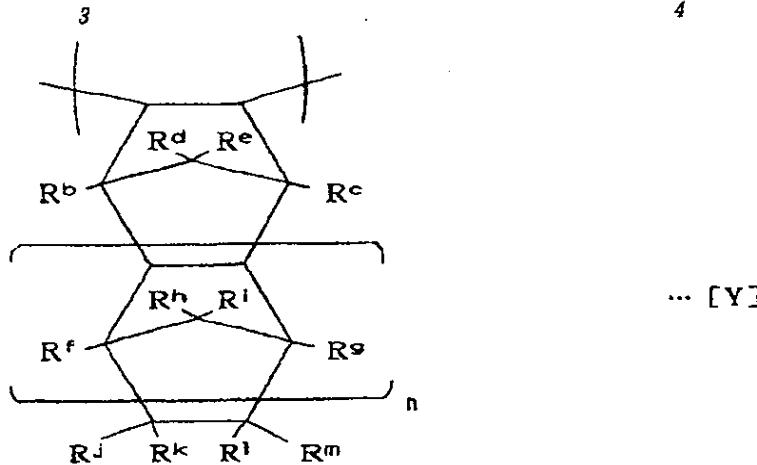
【0009】 また、前記環状オレフィンとしては、必ずしも限定されないが、例えば下記一般式[Y]

【化2】

(3)

特開平5-277154

4



(式 [Y] 中、R^j～R^m はそれぞれ水素原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基又はハロゲン原子、酸素原子若しくは空素原子を含む置換基を示し、n は 0 以上の整数を示す。R^j 又は R^k と R^l 又は R^m とは互いに環を形成してもよい。また、R^j～R^m はそれぞれ互いに同一でも異なっていてもよい。) で表わされる繰り返し単位を与えるものが挙げられる。

【0010】上記一般式 [Y] で表わされる繰り返し単位において、R^j～R^m は、それぞれ水素原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基又はハロゲン原子、酸素原子若しくは空素原子を含む置換基を示している。ここで、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基として、具体的には、例えばメチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ヘキシル基等の炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基等の炭素数 6 ～ 20 のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基、メチリデン基、エチリデン基、ブロビリデン基等の炭素数 1 ～ 20 のアルキリデン基、ビニル基、アリル基等の炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基等を挙げることができる。但し、R^j、R^k、R^l、R^m はアルキリデン基を除く。なお、R^j、R^k、R^l～R^m のいずれかがアルキリデン基の場合、それが結合している炭素原子は他の置換基を有さない。

【0011】また、ハロゲン原子を含む置換基として具体的には、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン基、クロロメチル基、ブロモメチル基、クロロエチル基等の炭素数 1 ～ 20 のハロゲン置換アルキル基等を挙げができる。酸素原子を含む置換基として具体的には、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブロボキシ基、フェノキシ基等の炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数 1 ～ 20 のアルコキシカルボニル基等を挙げることができる。空素原子を含む置換基として具体的には、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の炭素数 1 ～ 20 のアルキルアミノ基やシアノ基等を挙げることができる。

【0012】一般式 [Y] で示される繰り返し単位を与える環状オレフィンの具体例としては、例えば、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-ブロビルノルボルネン、5, 6-ジメチルノルボルネン、1-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5, 5, 6-トリメチルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-メチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2, 3-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-ヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチリデン-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-ブロロ-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 5-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-シクロヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-ジクロロ-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-イソブチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 2-ジヒドロジシクロペンタジエン、5-クロロノルボルネン、5, 5-ジクロロノルボルネン、5-フルオロノルボルネン、5, 5, 6-トリフルオロ-6-トリフルオロメチルノルボルネン、5-クロロメチルノルボルネン、5-メトキシノルボルネン、5, 6-ジカルボキシルノルボルネンアンハイドレー

(4)

特開平5-277154

5

ト、5-ジメチルアミノノルポルネン、5-シアノノルポルネン等を挙げることができる。これらの中では、ノルポルネン又はその誘導体が特に好ましい。

【0013】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、基本的には、上述したような α -オレフィンと環状オレフィンとを共重合してなるものであるが、本発明の目的を損なわない範囲で、これら必須の2成分の他に、必要に応じて他の共重合可能な不飽和單量体成分を用いていてもよい。このような任意に共重合されてもよい不飽和單量体として、具体的には、①前記した α -オレフィン成分のうち、先に使用されていないもの、②前記した環状オレフィン成分のうち、先に使用されていないもの、③ジシクロペニタジエン、ノルボルナジエン等の環状ジエン類、④ブタジエン、イソブレン、1, 5-ヘキサジエン等の鎖状ジエン類、⑤シクロペンテン、シクロヘプテン等の單環オレフィン類等が挙げられる。

【0014】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、 α -オレフィン単位の含有率 [x] 及び環状オレフィン単位の含有率 [y] が、 [x] が 80~99.9 モル%に対し [y] が 20~0.1 モル%、特に [x] が 82~99.5 モル%に対し [y] が 18~0.5 モル%、中でも [x] が 85~98 モル%に対し [y] が 1.5~2 モル%であることが好ましい。 α -オレフィン単位の含有率 [x] が 80 モル%未満であると、共重合体のガラス転移温度 (T_g)、引張弾性率が高くなり、輸液バッグの弾性回復性、耐衝撃性、弾力性などが不十分になることがある。一方、環状オレフィン単位の含有率 [y] が 0.1 モル%未満であると、共重合体の結晶性が高くなり、透明性、弾性回復性等の環状オレフィン成分の導入効果が不十分になることがある。

【0015】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体としては、 α -オレフィン単位と環状オレフィン単位とが直鎖状に配列した実質上線状の共重合体であり、ゲル状架構構造を有さないものであることが好ましい。ゲル状架構構造を有さないことは、共重合体が 135°C のデカリン中に完全に溶解することによって確認できる。

【0016】また、本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、135°C のデカリン中で測定した極限粘度 [η] が 0.01~2.0 dL/g であることが好ましい。極限粘度 [η] が 0.01 dL/g 未満であると強度が著しく低下することがあり、2.0 dL/g を超えると成形性が著しく悪くなることがある。より好ましい極限粘度 [η] は 0.05~1.0 dL/g である。

【0017】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体の分子量は特に制限されるものではないが、ゲルバーミエイションクロマトグラフ (GPC) [ポリエチレン換算] によって測定した重量平均分子量 M_w が 1,000~2,000,000、特に 5,000~1,000,000、数平均分子量 M_n が 500~1,000,000、特に 2,000~800,000 であり、分子

10

6

量分布 (M_w/M_n) が 1.3~4、特に 1.4~3 であることが好ましい。分子量分布 (M_w/M_n) が 4 より大きくなると低分子量体の含有量が多くなり、輸液バッグのべたつきの原因となることがある。

【0018】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、ガラス転移温度 (T_g) が 70°C 以下であることが必要である。このような共重合体を用いれば、特に、安定剤の添加が不要もしくは少なくて溶出のおそれがない、熱的安定性、耐液性に優れた輸液バッグが得られる。より好ましいガラス転移温度 (T_g) は -50~50°C、特に -30~30°C である。この場合、本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、單量体の種類、組成を変更することによりガラス転移温度 (T_g) を任意に制御することができ、目的とする用途、使用される温度等に応じてガラス転移温度 (T_g) を任意に変えることができる。

【0019】また、本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、X線回折法により測定した結晶化度が 0~40% であることが好ましい。結晶化度が 40% を超えると、弾性回復性、透明性が低下することがある。より好ましい結晶化度は 0~30%、特に 0~25% である。

【0020】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、引張弾性率が 3,000 kg/cm² 未満であることが好ましい。引張弾性率が 3,000 kg/cm² 以上であると、輸液バッグの耐衝撃性が不十分になることがある。より好ましい引張弾性率は 50~2,000 kg/cm² である。

【0021】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、弾性回復率が 20% 以上であることが好ましい。弾性回復率が 20% 未満であると、外力により輸液バッグの形状がくずれたり、部分的に厚みが薄くなり強度が低下することがある。より好ましい弾性回復率は 30% 以上、特に 40% 以上である。なお、弾性回復率は、オートグラフを用い、引張速度 6.2 mm/分で、巾 6 mm、クランプ間 50 mm (L_0) の測定片を 150% 伸ばして引張り、5 分間そのままの状態を保った後、はね返させることなく急に収縮させ、1 分後にクランプ間のシートの長さ (L_1) を測定し、下記式により求めた値である。

$$40 \text{ 弾性回復率 (\%)} = [1 - \{ (L_1 - L_0) / L_0 \}] \times 100$$

【0022】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、DSC (昇温測定) によるプロードな融解ピークが 90°C 未満にあることが好ましい。DSC (昇温測定) によるシャープな融解ピークが 90°C 以上にあるような共重合体は、環状オレフィンと α -オレフィンとの共重合体の組成分布が広く、輸液バッグの弾性回復性が不十分になることがある。なお、DSC (昇温測定) によるプロードな融解ピークは、10~85°C の範囲にあることがより好ましい。DSC (昇温測定) において、オレ

50

(5)

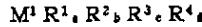
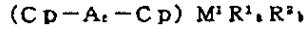
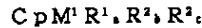
特開平5-277154

7

フィン系共重合体の融点（融解ピーク）はシャープにはみられず、特に低結晶化度のものにあっては、通常のポリエチレンの測定条件レベルではほとんどピークが出ない。また、本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、DSC（降温測定）による結晶化ピークにおいて、メインピークの高温側に比較的小さな1個以上のサブピークを有するものであることが好ましい。前述した熱的性質の特徴により、前記輸液パックの物性を得ることができるとともに、成形温度範囲が広くなるなど、輸液パックを安定して成形することができる。

【0023】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体としては、上述した範囲の物性を有するもののみからなる共重合体であってもよく、上記範囲外の物性を有する共重合体が一部含まれているものであってもよい。後者の場合には、全体の物性値が上記範囲に含まれていればよい。

【0024】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体の製造方法に限定はないが、下記化合物（A）及び（B）を主成分とする触媒又は下記化合物（A）、（B）及び（C）を主成分とする触媒を用いて α -オレフィンと環状オレフィンとの共重合を行なうことにより、効率的に製造することができる。*



【0027】〔(I)～(IV)式中、 M^1 はT1、Zr又はHf原子を示し、 C_p はシクロペニタジエニル基、置換シクロペニタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基等の環状不飽和炭化水素基又は鎖状不飽和炭化水素基を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれそれぞれ σ 結合性の配位子、キレート性の配位子、ルイス塩基等の配位子を示し、 σ 結合性の配位子としては、具体的に水素原子、酸素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基、炭素数1～20のアシルオキシ基、アリル基、置換アリル基、けい素原子を含む置換基等を例示でき、またキレート性の配位子としてはアセチルアセトナート基、置換アセチルアセトナート基等を例示できる。Aは共有結合による架橋を示す。a、b、c及びdはそれぞれ0～4の整数、eは0～6の整数を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はその2以上が互いに結合して環を形成していくてもよい。上記 C_p が置換基を有する場合には、当該置換基は炭素数1～20のアルキル基が好ましい。(II)式及び(III)式において、2つの C_p は同一のものであってもよく、互いに異なるものであってもよい。〕

10

8

* (A) 遷移金属化合物

(B) 遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物

(C) 有機アルミニウム化合物

【0025】この場合、上記遷移金属化合物（A）としては、周期律表のIVB族、VB族、VIB族、VIIIB族、VIIB族に属する遷移金属を含む遷移金属化合物を使用することができる。上記遷移金属として、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、クロム、マンガン、ニッケル、パラジウム、白金等が好ましく、中でもジルコニウム、ハフニウム、チタン、ニッケル、パラジウムが好ましい。

【0026】このような遷移金属化合物（A）としては、種々のものが挙げられるが、特にIVB族、VIII族の遷移金属を含む化合物、中でも周期律表のIVB族から選ばれる遷移金属、すなわちチタニウム(Ti)、ジルコニウム(Zr)又はハフニウム(Hf)を含有する化合物を好適に使用することができ、特に下記一般式(I)、(II)又は(III)で示されるシクロペニタジエニル化合物又はこれらの誘導体あるいは下記一般式(IV)で示される化合物又はこれらの誘導体が好適である。

20

… (I)

… (II)

… (III)

… (IV)

30

40

【0028】上記(I)～(III)式における置換シクロペニタジエニル基としては、例えば、メチルシクロペニタジエニル基、エチルシクロペニタジエニル基、イソブロピルシクロペニタジエニル基、1,2-ジメチルシクロペニタジエニル基、テトラメチルシクロペニタジエニル基、1,3-ジメチルシクロペニタジエニル基、1,2,3-トリメチルシクロペニタジエニル基、1,2,4-トリメチルシクロペニタジエニル基、トリメチルシリルシクロペニタジエニル基等が挙げられる。また、上記(I)～(IV)式における R^1 ～ R^4 の具体例としては、例えば、ハロゲン原子としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子；炭素数1～20のアルキル基としてメチル基、エチル基、n-ブロピル基、iso-ブロピル基、n-ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基；炭素数1～20のアルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブロキシ基、フェノキシ基；炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基；炭素数1～20のアシルオキシ基としてヘプタデシルカルボニルオキシ基；けい素原子を含む置換基としてトリメチルシリル基、(トリメチルシリル)メチル基；ルイス塩基としてジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル

(6)

特開平5-277154

9

類、テトラヒドロオフエン等のチオエーテル類、エチルベンゾエート等のエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリピチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ビリジン、2,2'-ビビリジン、フェナントロリン等のアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類；錯状不飽和炭化水素としてエチレン、ブタジエン、1-ペンテン、イソブレン、ベンタジエン、1-ヘキセン及びこれらの誘導体；環状不飽和炭化水素としてベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘプタトリエン、シクロオクタジエン、シクロオクタトリエン、シクロオクタテトラエン及びこれらの誘導体等が挙げられる。また、上記(III)式におけるAの共有結合による架橋としては、例えばメチレン架橋、ジメチルメチレン架橋、エチレン架橋、1,1'-シクロヘキシレン架橋、ジメチルシリレン架橋、ジメチルゲルミレン架橋、ジメチルスタニレン架橋等が挙げられる。

【0029】このような化合物として、例えば下記のもの及びこれら化合物のジルコニウムをチタニウム又はハフニウムで置換した化合物が挙げられる。

(I) 式の化合物

(ペントメチルシクロペンタジエニル) トリメチルジルコニウム、(ペントメチルシクロペンタジエニル) トリフェニルジルコニウム、(ペントメチルシクロペンタジエニル) トリベンジルジルコニウム、(ペントメチルシクロペンタジエニル) トリクロロジルコニウム、(ペントメチルシクロペンタジエニル) トリメトキシジルコニウム、(シクロペンタジエニル) トリメチルジルコニウム、(シクロペンタジエニル) トリフェニルジルコニウム、(シクロペンタジエニル) トリベンジルジルコニウム、(シクロペンタジエニル) トリクロロジルコニウム、(シクロペンタジエニル) トリメトキシジルコニウム、(シクロペンタジエニル) ジメチル(メトキシ)ジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル) トリメチルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル) トリフェニルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル) トリベンジルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル) トリクロロジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル) ジメチル(メトキシ)ジルコニウム、(ジメチルシクロペンタジエニル) トリクロロジルコニウム、(トリメチルシクロペンタジエニル) トリクロロジルコニウム、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル) トリメチルジルコニウム、(テトラメチルシクロペンタジエニル) トリクロロジルコニウム、

【0030】(II)式の化合物

ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、
ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルジルコニウム、
ビス(シクロペンタジエニル)ジエチルジルコニウム、
ビス(シクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム

ウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジメトキシジルコニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジクロロジルコニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジヒドリドジルコニウム、ビス（シクロペンタジエニル）モノクロロモノヒドリドジルコニウム、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム、ビス（メチルシクロベンタジエニル）ジクロロジルコニウム、ビス（メチルシクロベンタジエニル）ジベンジルジルコニウム、ビス（ベンタメチルシクロベンタジエニル）ジメチルジルコニウム、
10 ビス（ベンタメチルシクロベンタジエニル）ジクロロジルコニウム、ビス（ベンタメチルシクロベンタジエニル）ジベンジルジルコニウム、ビス（ベンタメチルシクロベンタジエニル）クロロメチルジルコニウム、ビス（ベンタメチルシクロベンタジエニル）ヒドリドメチルジルコニウム、（シクロベンタジエニル）（ベンタメチルシクロベンタジエニル）ジクロロジルコニウム、
【031】(III)式の化合物

[0031] (III) 式の化合物

エチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)ジクロロジルコニウム、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジメチルジルコニウム、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジクロロジルコニウム、「フェニル(メチル)メチレン」(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジメチルジルコニウム、エチレン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、シクロヘキシリデン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、シクロベンチリデン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、シクロブチリデン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンスピス(インデニル)ジクロロジルコニウム

【0032】上記一般式(I), (II), (III)で示されるシクロペンタジエニル化合物以外の化合物の例としては、前記(IV)式の化合物が挙げられ、例えば下記化合物あるいはこれらのジルコニウムをハフニウム、チタニウムに置き換えた化合物等のアルキル基、アルコキシ基及びハロゲン原子の1種又は2種以上を持つジルコニ

(7)

特開平5-277154

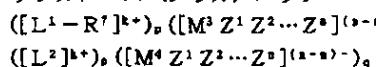
11

ウム化合物、ハフニウム化合物、チタニウム化合物が挙げられる。テトラメチルジルコニウム、テトラベンジルジルコニウム、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラブロキシジルコニウム、テトラクロロジルコニウム、テラブロモジルコニウム、ブロキシトリクロロジルコニウム、ジブロキシクロロジルコニウム、ビス(2,5-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)ジメチルジルコニウム、ビス(2,5-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)ジクロロジルコニウム、ジルコニウムビス(アセチルアセトナート)。

【0033】また、VB～VIII族の遷移金属を含む遷移金属化合物としては、特に制限はなく、クロム化合物の具体例として、例えば、テトラメチルクロム、テトラ(*t*-ブロキシ)クロム、ビス(シクロペントジエニル)クロム、ヒドリドトリカルボニル(シクロペントジエニル)クロム、ヘキサカルボニル(シクロペントジエニル)クロム、ビス(ベンゼン)クロム、トリカルボニルトリス(ホスホン酸トリフェニル)クロム、トリス(アリル)クロム、トリフェニルトリス(テトラヒドロフラン)クロム、クロムトリス(アセチルアセトナート)等が挙げられる。

【0034】マンガン化合物の具体例としては、例えば、トリカルボニル(シクロペントジエニル)マンガン、ペンタカルボニルメチルマンガン、ビス(シクロペントジエニル)マンガン、マンガンビス(アセチルアセトナート)等が挙げられる。

【0035】ニッケル化合物の具体例としては、例えば、ジカルボニルビス(トリフェニルホスфин)ニッケル、ジプロモビス(トリフェニルホスфин)ニッケル、二窒素ビス(ビス(トリシクロヘキシルホスфин)ニッケル)、クロロヒドリドビス(トリシクロヘキシルホスфин)ニッケル、クロロ(フェニル)ビス(トリフェニルホスфин)ニッケル、ジメチルビス(トリメチルホスфин)ニッケル、ジエチル(2,2'-ビピリジル)ニッケル、ビス(アリル)ニッケル*



(但し、 L^1 は M^6 、 R^1 は M^3 、 R^{10} は C 又は $R^{11} M^1$ である)

【0038】[(V), (VI) 式中、 L^1 はルイス塩基、 M^3 及び M^4 はそれぞれ周期律表のVB族、VIB族、VIIIB族、VIII族、IB族、IIB族、IIIA族、IVA族及びVA族から選ばれる元素、好ましくは、IIIA族、IVA族及びVA族から選ばれる元素、 M^6 及び M^1 はそれぞれ周期律表のIIIB族、IVB族、VB族、VIB族、VIIB族、VIIIB族、IA族、IB族、IIA族、IIB族及びVIIIA族から選ばれる元素、 Z^1 ～ Z^n はそれぞれ水素原子、ジアルキルアミノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基

*ル、ビス(シクロペントジエニル)ニッケル、ビス(メチルシクロペントジエニル)ニッケル、ビス(ベンタメチルシクロペントジエニル)ニッケル、アリル(シクロペントジエニル)ニッケル、(シクロペントジエニル)(シクロオクタジエン)ニッケルテトラフルオロ硼酸塩、ビス(シクロオクタジエン)ニッケル、ニッケルビスアセチルアセトナート、アリルニッケルクロライド、テトラキス(トリフェニルホスфин)ニッケル、塩化ニッケル。

10 $(C_6H_5)Ni[OC(C_6H_5)CH=P(C_6H_5)]_2[P(C_6H_5)_2]$ 、
 $(C_6H_5)Ni[OC(C_6H_5)C(SO_2Na)=P(C_6H_5)_2]\{P(C_6H_5)_2\}$
 等が挙げられる。

【0036】パラジウム化合物の具体例としては、例えば、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム、カルボニルトリス(トリフェニルホスфин)パラジウム、ジクロロビス(トリエチルホスфин)パラジウム、ビス(イソシアノ化*t*-ブチル)パラジウム、パラジウムビス(アセチルアセトナート)、ジクロロ(テトラフェニルシクロブタジエン)パラジウム、ジクロロ(1,5-シクロオクタジエン)パラジウム、アリル(シクロペントジエニル)パラジウム、ビス(アリル)パラジウム、アリル(1,5-シクロオクタジエン)パラジウムテトラフルオロ硼酸塩、(アセチルアセトナート)(1,5-シクロオクタジエン)パラジウムテトラフルオロ硼酸塩、テトラキス(アセトニトリル)パラジウムニテトラフルオロ硼酸塩等が挙げられる。

【0037】次に、化合物(B)としては、遷移金属化合物(A)と反応してイオン性の錯体を形成する化合物であればいずれのものでも使用できるが、カチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる化合物、特にカチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる配位錯化合物を好適に使用することができる。このようなカチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる化合物としては、下記式(V)あるいは(VI)で示される化合物を好適に使用することができる。

... (V)

... (VI)

基、アリールアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1～20のアシルオキシ基、有機メタロイド基又はハロゲン原子を示し、 Z^1 ～ Z^n はその2以上が互いに結合して環を形成していてよい。 R^1 は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 R^1 及び R^2 はそれぞれシクロペントジエニル基、置換シクロペントジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基。 R^{10} は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 R^{11} はテトラフェニルポルフィリン、フタロシアニン等の大環状配位子を示す。 m は M^3 、 M^4 の原子番号で1～7の整数、 n は2～8の整数、 k は

(8)

特開平5-277154

13

$[L^1 - R^1]$, $[L^2]$ のイオン価数で 1 ~ 7 の整数、
p は 1 以上の整数、 $q = (p \times k) / (n - m)$ である。】

【0039】上記ルイス塩基の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-ニーブチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、メチルジフェニルアミン、ビリジン、p-ブロモ-N, N-ジメチルアニリン、p-ニトロ-N, N-ジメチルアニリン等のアミン類、トリエチルfosfin, トリフェニルfosfin, ジフェニルfosfin 等のfosfin類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジエチルオエーテル、テトラヒドロチオフェン等のチオエーテル類、エチルベンゾート等のエステル類等が挙げられる。M³ 及び M⁴ の具体例としては B, A1, S1, P, As, Sb 等、好ましくは B 又は P、M⁵ の具体例としては Li, Na, Ag, Cu, Br, I, I₂ 等、M⁶ の具体例としては Mn, Fe, Co, Ni, Zn 等が挙げられる。

【0040】Z¹ ~ Z⁶ の具体例としては、例えば、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基；炭素数 1 ~ 20 のアルコシキ基としてメトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基；炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基としてフェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、ナフチルオキシ基；炭素数 1 ~ 20 のアルキル基としてメチル基、エチル基、n-ブロビル基、iso-ブロビル基、n-ブチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基；炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基、p-トリル基、ベンジル基、4-ターシャリーブチルフェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基、2, 3-ジメチルフェニル基；炭素数 1 ~ 20 のハロゲン置換炭化水素基として p-フルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基；ハロゲン原子として F, Cl, Br, I : 有機メタロイド基として五メチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシン基、ジクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素基が挙げられる。R⁷, R¹⁰ の具体例としては、先に挙げたものと同様なものが挙げられる。R⁸ 及び R⁹ の置換シクロベンタジエニル基の具体例としては、メチルシクロベンタジエニル基、ブチルシクロベンタジエニル基、ペンタメチルシクロベンタジエニル基等のアルキル基で置換されたものが挙げられる。ここで、アルキル基は通常炭素数が 1 ~ 6 であり、置換されたアルキル基の数は 1 ~ 5 の整数で選ぶことができる。(V), (V

14

I) 式の化合物の中では、M³, M⁴ が硼素であるものが好ましい。

【0041】(V), (VI) 式の化合物の中で、具体的には、下記のものを特に好適に使用できる。

(V) 式の化合物

テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチルトリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルトリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチルトリメチルアミニウム、テトラフェニル硼酸メチルビリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルビリジニウム、テトラフェニル硼酸メチル(2-シアノビリジニウム)、テトラフェニル硼酸トリメチルスルホニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルジメチルスルホニウム、

【0042】テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸テトラブチルアンモニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸(テトラエチルアンモニウム)、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸(メチルトリ(n-ブチル)アンモニウム)、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸(ベンジルトリ(n-ブチル)アンモニウム)、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸メチルトリフェニルアンモニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸アミニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸メチルアミニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアミニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸トリメチルアミニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸ジメチル(p-ニトロアミニウム)、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸ジメチル(p-ブロモアミニウム)、

【0043】テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸ビリジニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸(p-シアノビリジニウム)、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸(N-メチルビリジニウム)、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸(N-ベンジルビリジニウム)、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸(O-シアノ-N-メチルビリジニウム)、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸(p-

(9)

特開平5-277154

15

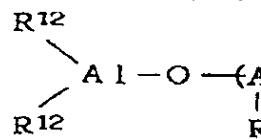
ーシアノ-N-メチルビリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(p-シアノ-N-ベンジルビリジニウム)、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸トリメチルスルホニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸ベンジルジメチルスルホニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸テトラフェニルホスホニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルホスホニウム、テトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム、ヘキサフルオロ砒素酸トリエチルアンモニウム。

【0044】(VI)式の化合物

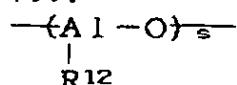
テトラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラフェニル硼酸(テトラフェニルポルフィリンマンガン)、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸フェロセニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸(1,1'-ジメチルフェロセニウム)、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸アセチルフェロセニウム²⁰

R¹², A 1 Q_{s-t}

(R¹²は炭素数1~20、好ましくは1~12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基等の炭化水素基、Qは水素原子、炭素数1~20のアルコキシ基又はハロゲン原子を示す。rは1≤r≤3の範囲のものである。)式(VII)の化合物として、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチル



(R¹²は式(VII)と同じものを示す。sは重合度を示し、通常3~50、好ましくは7~40である。)で示される鎖状アルミノキサン。



(R¹²は式(VII)と同じものを示す。また、sは重合度を示し、好ましい繰り返し単位数は3~50、好ましくは7~40である。)で示される繰り返し単位を有する環状アルキルアルミノキサン。(VII)~(IX)式の化合物の中で、好ましいのは炭素数3以上のアルキル基、なかでも分岐アルキル基を少なくとも1個以上有するアルキル基含有アルミニウム化合物又はアルミノキサンである。特に好ましいのは、トリイソブチルアルミニウム又は重合度7以上のアルミノキサンである。このトリイソブチルアルミニウム又は重合度7以上のアルミノ

*ウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸ホルミルフェロセニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸シアノフェロセニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸銀、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸トリチル、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸リチウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸ナトリウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸(テラフェニルポルフィリンマンガン)、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸(テラフェニルポルフィリン鉄クロライド)、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸(テラフェニルポルフィリン亜鉛)、テトラフルオロ硼酸銀、ヘキサフルオロ砒素酸銀、ヘキサフルオロ砒素酸銀、ヘキサフルオロアンチモン酸銀。

【0045】また、(V), (VI)式以外の化合物、例えばトリ(ベンタフルオロフェニル)硼素、トリ(3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)硼素、トリフェニル硼素等も使用可能である。

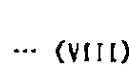
【0046】(C)成分である有機アルミニウム化合物としては、下記一般式(VII), (VIII)又は(IX)で示されるものが挙げられる。

… (VII)

*アルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

【0047】

【化3】



… (VIII)

… (IX)

★ 【0048】

【化4】

キサンあるいはこれらの混合物を用いた場合には、高い活性を得ることができる。また、(VIII)~(IX)式で示されるアルミノキサンを水等の活性水素を持つ化合物で変性した通常の溶剤に不溶の変性アルミノキサンも好適に使用される。

【0049】前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水等の総合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段に特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触

(10)

特開平5-277154

17

させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塗等に含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法等がある。

【0050】本発明オレフィン系共重合体の製造に用いる触媒は、上記(A)及び(B)成分あるいは(A)、(B)及び(C)成分を主成分とするものである。この場合、(A)成分と(B)成分との使用条件は限定されないが、(A)成分:(B)成分の比(モル比)を1:0.01~1:100、特に1:0.5~1:10、中でも1:1~1:5とすることが好ましい。また、使用温度は-100~250℃の範囲とすることが好ましく、圧力、時間は任意に設定することができる。

【0051】また、(C)成分の使用量は、(A)成分1モルに対し通常0~2,000モル、好ましくは5~1,000モル、特に好ましくは10~500モルである。(C)成分を用いると重合活性の向上を図ることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が重合体中に多量に残存し好ましくない。

【0052】触媒成分の使用態様には制限はなく、例えば(A)成分、(B)成分を予め接触させ、あるいはさらに接触生成物を分離、洗浄して使用してもよく、重合系内で接触させて使用してもよい。また、(C)成分は、予め(A)成分、(B)成分あるいは(A)成分と(B)成分との接触生成物と接触させて用いてもよい。接触は、あらかじめ接触させてもよく、重合系内で接触させてもよい。さらに、触媒成分は、モノマー、重合溶媒に予め加えたり、重合系内に加えることもできる。なお、触媒成分は、必要により無機あるいは有機の担体に拘束して用いることもできる。

【0053】反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー/上記(A)成分(モル比)あるいは原料モノマー/上記(B)成分(モル比)が1~10⁹、特に100~10⁷となることが好ましい。

【0054】重合方法としては、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、気相重合等のいずれの方法を用いてもよい。また、バッチ法でも連続法でもよい。重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素等を用いることができる。これらの溶媒は1種を単独で用いてもよく、2種以上のものを組合せてもよい。また、α-オレフィン等のモノマーを溶媒として用いてもよい。

【0055】重合条件に関し、重合温度は-100~250℃、特に-50~200℃とすることが好ましい。

18

重合時間は通常1分~10時間、反応圧力は常圧~100Kg/cm²G、好ましくは常圧~50Kg/cm²Gである。共重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の使用量や重合温度の選択、さらには水素存在下での重合反応によることができる。

【0056】本発明の輸液バッグは、少なくとも最内層を耐薬品性、熱安定性等に優れた前記環状オレフィン系共重合体層で形成したフィルムからなる。この場合、上記環状オレフィン系共重合体層は、①α-オレフィンと環状オレフィンとかなるα-オレフィン・環状オレフィン共重合体あるいはこれと環状ジエンとの混合物、②環状ジエン等のジエン類を共重合したα-オレフィン・環状オレフィン・ジエン共重合体、③上記①と②の熱架橋、放射線架橋等による架橋物などで形成することができる。④の架橋物を用いた場合には、環状オレフィン系共重合体層の耐熱性が向上する。④の架橋物の架橋に用いる架橋剤としては、通常用いられる有機過酸化物、ジアゾ化合物等が挙げられる。具体的には、ベンゾイルバーオキシド、ジクミルバーオキシド、ジ-tert-ブチルバーオキシド、tert-ブチルクミルバーオキシド、tert-ブチルハイドロバーオキシド、クメンハイドロバーオキシド、アソビスイソブチロニトリルなどである。架橋剤の使用量は、共重合体に対して0.01重量%以上、好ましくは0.03~1重量%である。

【0057】また、本発明輸液バッグを形成するフィルムの構成に制限はなく、前記環状オレフィン系共重合体からなる単層フィルムを用いてもよく、前記環状オレフィン系共重合体からなる最内層を有する多層フィルムを用いてもよい。後者の場合、最内層以外の層を前記環状オレフィン系共重合体よりも耐熱性の高い樹脂、例えばプロピレン・エチレン共重合体で形成することができる。

【0058】本発明の輸液バッグは、通常行なわれている製袋方法により製造することができ、また使用目的等に応じた任意の形状、大きさに形成することができる。製袋方法としては、例えば、環状オレフィン系共重合体層を有する単層又は多層フィルムを成形してこのフィルムから製袋する方法、プロセス成形で製袋する方法などを採用することができる。フィルムから製袋を行なう場合、フィルムを重ね合わせ、周囲を所定形状にヒートシールして製袋した後、ポリエチレンやポリプロピレンの射出成形等で得られた口栓部材をヒートシールにより取り付けければよい。

【0059】

【実施例】次に、実施例及び比較例により本発明を具体的に示すが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。まず、医療用輸液バッグの製造に先立ち、下記参考例の環状オレフィン系共重合体を製造した。

【0060】参考例1 (エチレンと2-ノルボルネンと

(11)

特開平5-277154

19

20

の共重合)

窒素雰囲気下、室温において、30リットルのオートクレーブにトルエン15リットル、トリイソブチルアルミニウム(TIBA)2.3ミリモル、四塩化ジルコニウム1.10マイクロモル、テトラ(ベンタフルオロフェニル)硼酸アニリニウム1.50マイクロモルをこの順番に入れ、続いて2-ノルボルネンを7.0重量%含有するトルエン溶液2.3リットル(2-ノルボルネンとして1.5モル)を加えた。90℃に昇温した後、エチレン分圧が7Kg/cm²になるように連続的にエチレンを導入しつつ、110分間反応を行なった。反応終了後、ポリマー溶液を1.5リットルのメタノール中に投入してポリマーを析出させた。このポリマーを濾取して乾燥し、環状オレフィン系共重合体(a1)を得た。環状オレフィン系共重合体(a1)の収量は3.89Kgであった。重合活性は388Kg/g Zrであった。

【0061】得られた環状オレフィン系共重合体(a1)の物性は下記の通りであった。¹³C-NMRの30ppm付近に現れるエチレンに基づくピークとノルボルネンの5及び6位のメチレンに基づくピークの和と32.5ppm付近に現れるノルボルネンの7位のメチレン基に基づくピークとの比から求めたノルボルネン含量は9.2モル%であった。135℃のデカリン中で測定した極限粘度[η]は0.99dL/g、X線回折法により求めた結晶化度は1.0%であった。測定装置として東洋ポールディング社製パイプロン11-EA型を用い、巾4mm、長さ40mm、厚さ0.1mmの測定片を昇温速度3℃/分、周波数3.5Hzで測定し、この時の損失弾性率(E")のピークからガラス転移温度(Tg)を求めたところ、Tgは3℃であった。測定装置としてウォーターズ社製ALC/GPC150Cを用い、1, 2, 4-トリクロルベンゼン溶媒、135℃で、ポリエチレン換算で重量平均分子量Mw、数平均分子量Mn、分子量分布(Mw/Mn)を求めたところ、Mwは54, 200、Mnは28, 400、Mw/Mn=1.91であった。バーキンエルマー社製7シリーズのDSCによって10℃/分の昇温速度で、-50℃~150℃の範囲で融点(Tm)を測定したところ、Tm

は72℃(ブロードなピーク)であった。

【0062】参考例2(エチレンと2-ノルボルネンとの共重合)

窒素雰囲気下、室温において、30リットルのオートクレーブにトルエン15リットル、トリイソブチルアルミニウム(TIBA)2.3ミリモル、四塩化ジルコニウム3.8マイクロモル、テトラ(ベンタフルオロフェニル)硼酸アニリニウム6.0マイクロモルをこの順番に入れ、続いて2-ノルボルネンを7.0重量%含有するトルエン溶液2.4リットル(2-ノルボルネンとして1.6モル)を加えた。80℃に昇温した後、エチレン分圧が8Kg/cm²になるように連続的にエチレンを導入しつつ、110分間反応を行なった。反応終了後、ポリマー溶液を1.5リットルのメタノール中に投入してポリマーを析出させた。このポリマーを濾取して乾燥し、環状オレフィン系共重合体(a2)を得た。環状オレフィン系共重合体(a2)の収量は2.93Kgであった。重合活性は845Kg/g Zrであった。

【0063】上記と同様にして求めた環状オレフィン系共重合体(a2)の物性は下記の通りであった。ノルボルネン含量は7.7モル%、極限粘度[η]は1.20dL/g、結晶化度は1.0%、Tgは0℃、Mwは69, 600、Mnは35, 900、Mw/Mnは1.94、Tmは72℃(ブロードなピーク)であった。

【0064】耐熱性評価

参考例で得られた環状オレフィン系共重合体a1及びa2、高密度ポリエチレン及び直鎖状低密度ポリエチレンを用い、30mmφの押出機で樹脂温度160℃にて同一樹脂をそれぞれ1~5回繰り返してペレタライズし、各ペレタライズ時に得られたペレットのメルトインデックス(MI)を測定した。ペレタライズ前のMI及び1回目以降のペレタライズ後におけるMIの保持率[(ペレタライズ後のMI/ペレタライズ前のMI)×100(%)]を表1に示す。MIは、190℃の条件でJIS-S-7210に従って測定した。

【0065】

【表1】

(12)

特開平5-277154

21

22

		樹脂	ペレタライス前の MI (g/10分)	ペレタライス後のMI保持率 (%)		
				1回目	3回目	5回目
実施例	1	a 1	9.75	89.9	84.3	81.2
	2	a 2	5.12	90.3	88.2	86.8
比較例	1	HDPE	2.07	90.3	58.4	49.3
	2	L-LDPE	4.90	93.5	70.0	52.4

【0066】次に、上記参考例で得られた環状オレフィン系共重合体を用いた実施例を示す。

実施例

参考例で得られた環状オレフィン系共重合体(a 1及びa 2)からなる厚み140μのフィルムを成形した。次に、このフィルムを重ね合せ、四方をヒートシールして150mm×200mmの袋を製袋した。最後に、この袋にポリプロピレン製の口栓部材をヒートシールにより

取り付け、本発明の医療用輸液バッグを得た。

【発明の効果】以上説明したように、本発明の医療用輸液バッグは、安定剤を添加しなくても熱安定性が高く、かつヒートシール性、溶融流動性、耐液性に優れた樹脂を用いているため、添加剤の溶出といった問題が生じることがなく、また、弾性(回復)性を有しているため、破袋のおそれもなく、医療用部材として有用なものである。